

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Том IX

1964

Вып. 7

УДК 546.65'32'131

Г. И. НОВИКОВ, А. К. БАЕВ**К ВОПРОСУ О ЛЕТУЧЕСТИ АЦИДОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
В СИСТЕМАХ $\text{LnCl}_3 - \text{KCl}$**

Важный раздел современной химии — учение о комплексных соединениях, в последние годы стал пополняться сведениями по летучести и устойчивости комплексных соединений в паре при высоких температурах. Однако просмотр относящейся к этим вопросам литературы (например, [1, 2]) показывает ее малочисленность и, кроме того, лишь немногие из опубликованных работ содержат количественный анализ полученных результатов (например, термодинамический расчет исследованных равновесий и т. д.). Поэтому в настоящее время большое значение имеет накопление достоверных фактов летучести комплексных соединений, а также интерпретация их с позиции термодинамики, кинетики и химической связи с целью понять причины этого явления и установить взаимосвязь свойств простых и образуемых ими сложных форм.

Нами было предпринято изучение равновесия расплавленная соль — пар в системах $\text{LnCl}_3 - \text{KCl}$. Многие из этих материалов уже опубликованы [3—6], однако в связи с дальнейшим продолжением исследований нами были получены дополнительные данные, а некоторые из ранее опубликованных — уточнены (например, давление насыщенного пара хлоридов р. з. э. [7—8]).

Одной из причин недостаточной изученности вопроса о летучести и устойчивости комплексных соединений в паре является, по-видимому, трудность определения состава пара в сложных системах труднолетучих веществ.

Для этой цели, безусловно, пригодным является масс-спектрометрический метод, который, однако, недостаточно распространен, а использование других методов или их комбинации связано с трудностями расчета состава пара и установления схем процессов комплексообразования.

В наших работах для определения состава пара мы проводили изучение равновесия расплав — пар двумя методами, каждый из которых позволял количественно выразить экспериментально определяемые величины через парциальные давления: а) метод определения общего давления в системе и б) метод определения брутто-состава пара [5, 6].

В качестве необходимого третьего уравнения можно использовать зависимость общего давления и брутто-состава пара от брутто-состава расплава.

Из литературы известен такой метод расчета [9], однако он очень сложен, а во многих случаях, возможно, и неприменим. Нами предложен другой вариант этого метода [10], основанный на совместном решении следующих уравнений:

$$P_{\text{общ}} = P_1 + P_2 + P_3$$

$$N = f(P_1, P_2, P_3)$$

$$\frac{\partial P_{\text{общ}}}{\partial x_{\text{макс}}} : \frac{\partial N}{\partial x_{\text{макс}}} = F(P_1, P_2, P_3)$$

из которых третье получено совместным решением уравнений:

$$\frac{\partial P_{\text{общ}}}{\partial x_{\text{макс}}} = \frac{\partial (P_1 + P_2 + P_3)}{\partial x_{\text{макс}}} = \frac{\partial N}{\partial x_{\text{макс}}} = \frac{\partial f(P_1 P_2 P_3)}{\partial x_{\text{макс}}} = 0$$

где $x_{\text{макс}}$ — брутто-состав расплава, при котором P_3 комплексной формы максимально; N — брутто-состав пара; P_i и $P_{\text{общ}}$ — парциальное и общее давления в системе.

В некоторых случаях (когда не хватает опытных данных, а P_3 — мало) в качестве третьего уравнения можно использовать [6] приближенно вычисленное парциальное давление одного из простых соединений в паре, считая, что отношение общего давления к парциальному равно такому же отношению в гипотетических условиях строгого подчинения системы закону Рауля.

Именно этот прием мы использовали и в настоящей работе, а сопоставление полученных при этом результатов для систем $\text{KCl} - \text{LnCl}_3$ (где $\text{Ln} - \text{La, Ce, Pr и Nd}$) с результатами строгого расчета в системе $\text{KCl} - \text{ErCl}_3$ показало его пригодность.

Необходимые для расчета состава пара указанных выше систем уточненные характеристики давления насыщенного пара простых форм [7, 8] приведены в табл. 1.

Таблица 1

| Температура, °C | Давление насыщ. пара над расплавами, мм рт. ст. | | | | | | Температура, °C | Давление насыщ. пара над расплавами, мм рт. ст. | | | | | |
|-----------------|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------------|-----------------|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------------|
| | KCl | LaCl ₃ | CeCl ₃ | PrCl ₃ | NdCl ₃ | ErCl ₃ [10] | | KCl | LaCl ₃ | CeCl ₃ | PrCl ₃ | NdCl ₃ | ErCl ₃ [10] |
| 1000 | 15,0 | 0,3 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 2,6 | 1075 | 37,2 | 1,0 | 1,5 | 2,1 | 2,3 | 8,4 |
| 1025 | 21,1 | 0,4 | 0,7 | 0,9 | 1,0 | 3,9 | 1100 | 50,7 | 1,4 | 2,3 | 3,0 | 3,4 | 12,0 |
| 1050 | 28,2 | 0,6 | 1,0 | 1,4 | 1,6 | 6,1 | 1150 | 87,1 | 3,2 | 4,9 | 6,5 | 6,9 | 23,8 |

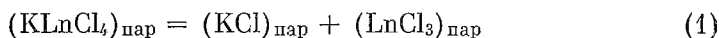
В табл. 2 приведены как ранее использованные [6] для расчета, так и не использованные еще [4, 5] данные по брутто-составу пара.

Таблица 2
Средние значения брутто-состава пара N для интервала 1000—1150°

| Состав расплава | $N = \frac{n^* \text{LnCl}_3}{n^* \text{KCl}}$ | Состав расплава | $N = \frac{n^* \text{LnCl}_3}{n^* \text{KCl}}$ |
|---------------------------|--|---------------------------|--|
| 2KCl + LaCl ₃ | 0,082 | 3KCl + 2PrCl ₃ | 0,127 |
| 3KCl + CeCl ₃ | 0,067 | 3KCl + NdCl ₃ | 0,083 |
| 3KCl + 2CeCl ₃ | 0,108 | 3KCl + 2NdCl ₃ | 0,193 |
| 3KCl + PrCl ₃ | 0,069 | | |

n_i^* — число брутто-молей i -го компонента.

Табл. 3 и 4 представляют собой сводки результатов расчета состава пара над некоторыми расплавами в системах $\text{KCl} - \text{LnCl}_3$ для температурного интервала 1000—1150°, а также значения $\lg K_p$ для равновесия по схеме (1):



Следует отметить, что приведенные в этих таблицах значения $\lg K_p$ в рамках каждой системы и при равных температурах близки между собой, то есть практически не зависят, как от состава пара и расплава, так и от общего давления, а это, как известно, является косвенным показателем достоверности полученных нами результатов.

Таблица 3

| Темпера- тура, °C | Давление пара, мм рт. ст. | | | | $-\lg \left(K_p = \frac{P_{KCl} \cdot P_{LnCl_3}}{P_{KLnCl_4}} \right)$ |
|-------------------------------|---------------------------|----------|------|-----------|--|
| | общее дав- ление | $LnCl_3$ | KCl | $KLnCl_4$ | |
| Для расплава $2KCl + LaCl_3$ | | | | | |
| 1000 | 2,4 | 0,02 | 2,0 | 0,19 | 3,56 |
| 1025 | 3,8 | 0,04 | 3,2 | 0,30 | 3,28 |
| 1050 | 5,8 | 0,06 | 4,8 | 0,46 | 3,06 |
| 1075 | 8,5 | 0,11 | 7,0 | 0,63 | 2,80 |
| 1100 | 13,3 | 0,15 | 10,8 | 1,03 | 2,69 |
| 1125 | 18,8 | 0,28 | 15,2 | 1,40 | 2,39 |
| 1150 | 27,7 | 0,50 | 22,3 | 1,99 | 2,14 |
| Для расплава $3KCl + CeCl_3$ | | | | | |
| 1000 | 3,7 | 0,04 | 3,1 | 0,23 | 3,18 |
| 1025 | 4,9 | 0,05 | 4,1 | 0,31 | 3,06 |
| 1050 | 6,3 | 0,07 | 5,0 | 0,39 | 2,92 |
| 1075 | 7,8 | 0,10 | 6,6 | 0,46 | 2,70 |
| 1100 | 10,2 | 0,15 | 8,7 | 0,63 | 2,56 |
| 1125 | 12,7 | 0,21 | 10,7 | 0,80 | 2,42 |
| 1150 | 16,0 | 0,27 | 13,8 | 0,85 | 2,24 |
| Для расплава $3KCl + 2CeCl_3$ | | | | | |
| 1000 | 2,0 | 0,04 | 1,7 | 0,18 | 3,31 |
| 1025 | 2,7 | 0,06 | 2,3 | 0,25 | 3,15 |
| 1050 | 3,6 | 0,08 | 3,0 | 0,32 | 3,01 |
| 1075 | 4,6 | 0,12 | 3,9 | 0,39 | 2,81 |
| 1100 | 6,2 | 0,18 | 5,2 | 0,50 | 2,60 |
| 1125 | 7,8 | 0,26 | 6,6 | 0,60 | 2,43 |
| 1150 | 10,0 | 0,33 | 8,5 | 0,76 | 2,31 |

Приведенные в табл. 3 и 4 значения $\lg K_p$ для интервала 1000—1150° позволили рассчитать основные термодинамические характеристики равновесия (1), которые приведены в табл. 5.

Можно ожидать, что наиболее постоянной, то есть не зависящей от замены одного р. з. э. на другой, характеристикой будет, как обычно, ΔS_T^0 . Взяв по данным табл. 5 среднее значение этой величины (не используя в расчете лишь ΔS_T^0 для La, как менее точную), получаем $\Delta S_{1350}^0 \text{ К} = 32,6 \text{ эн. ед.}$, которую в дальнейшем будем считать характеристикой равновесия (1) для всех рассматриваемых р. з. э.

Эта величина, а также значения $\lg K_p$ из табл. 3 и 4 с помощью уравнения:

$$\Delta H_T^0 = (\Delta S_T^0 - R \ln K_p) T$$

позволили вычислить взаимно исправленные значения $\Delta H_{1350}^0 \text{ К}$, характеризующие равновесие (1) применительно к La, Ce, Pr и Nd (табл. 6).

Приведенные в табл. 5 и 6 результаты свидетельствуют, прежде всего, о близости свойств парообразных комплексных соединений различных р. з. э. Этот факт кажется несколько необычным, так как в последовательности La — Lu уменьшаются ионные радиусы, увеличиваются кислотные свойства образуемых ими хлоридов и, следовательно, можно было бы ожидать увеличения прочности комплексных соединений. Однако такая последовательность наблюдается, по-видимому, только у кристаллических форм [2], характеризующихся значительной ионностью решетки.

При переходе же в пар должен произойти рост ковалентности связей в молекулах (имеющий место и в ряду La — Lu), что сопряжено с возрастанием тенденции к отщеплению четвертого иона хлора.

Нам кажется, что именно так можно было бы объяснить различие в характере изменения термической прочности рассматриваемых комплек-

Таблица 4

| Темпера- тура, °C | Давление пара, мм рт. ст. | | | | $-\lg \left(K_p = \frac{P_{\text{KCl}} \cdot P_{\text{LnCl}_3}}{P_{\text{KLnCl}_4}} \right)$ |
|--|---------------------------|-------------------|------|--------------------|---|
| | общее давление | LnCl ₃ | KCl | KLnCl ₄ | |
| Для расплава 3KCl + PrCl ₃ | | | | | |
| 1000 | 5,5 | 0,07 | 4,4 | 0,35 | 2,92 |
| 1025 | 7,4 | 0,10 | 5,9 | 0,47 | 2,77 |
| 1050 | 9,8 | 0,16 | 7,9 | 0,54 | 2,52 |
| 1075 | 12,5 | 0,24 | 10,1 | 0,65 | 2,32 |
| 1100 | 16,6 | 0,32 | 13,5 | 0,87 | 2,19 |
| 1125 | 20,9 | 0,47 | 17,1 | 1,04 | 1,99 |
| 1150 | 26,6 | 0,64 | 22,0 | 1,17 | 1,80 |
| Для расплава 3KCl + 2PrCl ₃ | | | | | |
| 1000 | 2,6 | 0,07 | 2,1 | 0,28 | 3,17 |
| 1025 | 3,6 | 0,10 | 2,9 | 0,39 | 3,00 |
| 1050 | 4,8 | 0,15 | 3,9 | 0,47 | 2,78 |
| 1075 | 6,3 | 0,23 | 5,1 | 0,59 | 2,58 |
| 1100 | 8,3 | 0,32 | 6,7 | 0,78 | 2,45 |
| 1125 | 10,6 | 0,47 | 8,6 | 0,92 | 2,24 |
| 1150 | 13,7 | 0,65 | 11,1 | 1,14 | 2,08 |
| Для расплава 3KCl + NdCl ₃ | | | | | |
| 1000 | 8,3 | 0,13 | 6,1 | 0,67 | 2,82 |
| 1025 | 11,5 | 0,17 | 8,4 | 0,99 | 2,72 |
| 1050 | 15,1 | 0,28 | 11,2 | 1,16 | 2,45 |
| 1075 | 19,3 | 0,40 | 14,4 | 1,44 | 2,28 |
| 1100 | 26,0 | 0,57 | 19,5 | 1,89 | 2,15 |
| 1125 | 32,7 | 0,79 | 24,7 | 2,28 | 1,95 |
| 1150 | 42,2 | 1,14 | 32,1 | 2,79 | 1,76 |
| Для расплава 3KCl + 2NdCl ₃ | | | | | |
| 1000— | 3,0 | 0,09 | 2,2 | 0,51 | 3,29 |
| 1025 | 4,5 | 0,13 | 3,2 | 0,77 | 3,14 |
| 1050 | 6,3 | 0,22 | 4,5 | 1,04 | 2,91 |
| 1075 | 8,6 | 0,35 | 6,3 | 1,29 | 2,65 |
| 1100 | 12,4 | 0,51 | 9,0 | 1,96 | 2,51 |
| 1125 | 16,7 | 0,78 | 12,0 | 2,54 | 2,31 |
| 1150 | 22,9 | 1,21 | 16,5 | 3,34 | 2,11 |

Таблица 5

| Р.з.э. | Над расплавом состава | | | | Р.з.э. | Над расплавом состава | | | |
|--------|--|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--------|--|--------------------------------------|--|--------------------------------------|
| | 3KCl + LnCl ₃ | | 3KCl + 2LnCl ₃ | | | 3KCl + LnCl ₃ | | 3KCl + 2LnCl ₃ | |
| | ΔH^0_{T} , ккал/моль | ΔS^0_{T} , эн. ед. | ΔH^0_{T} , ккал/моль | ΔS^0_{T} , эн. ед. | | ΔH^0_{T} , ккал/моль | ΔS^0_{T} , эн. ед. | ΔH^0_{T} , ккал/моль | ΔS^0_{T} , эн. ед. |
| | | | | | | | | | |
| La | 73,6 | 41,4 | — | — | Pr | 58,6 | 32,6 | 60,0 | 32,6 |
| Ce | 58,0 | 30,4 | 59,6 | 31,4 | Nd | 59,6 | 33,7 | 64,2 | 35,2 |

Таблица 6

| Характеристика | $(\text{KLnCl}_4)_{\text{пар}} = (\text{KCl})_{\text{пар}} + (\text{LnCl}_3)_{\text{пар}}$ | | | | |
|----------------------|--|--------|--------|--------|---------|
| | La | Ce | Pr | Nd | Er [10] |
| ΔH^0 1350° K | 61,4±12 | 61,0±4 | 59,3±4 | 59,3±4 | 59,5±3 |
| ΔS^0 1350° K | 32,6±9 | 32,6±3 | 32,6±3 | 32,6±3 | 32,6±2 |

ных соединений в кристаллическом и парообразном состояниях, а следовательно, и экспериментально установленный для различных р. з. э. факт близости термодинамических характеристик процесса (1).

Т а б л и ц а 7

| Р. з. э. | Содержание KLnCl_4 в паре (мол. %) над расплавом 50 мол. % | | | Р. з. э. | Содержание KLnCl_4 в паре (мол. %) над расплавом 50 мол. % | | |
|----------|--|-------|-------|----------|--|-------|-------|
| | 1000° | 1050° | 1100° | | 1000° | 1050° | 1100° |
| La | 10,1 | 10,0 | 10,0 | Nd | 23,0 | 19,0 | 19,0 |
| Ce | 9,5 | 9,5 | 8,5 | Er [10] | 37,5 | 36,4 | 34,0 |
| Pr | 13,0 | 11,5 | 11,5 | | | | |

Однако, несмотря на такую близость, парциальные давления комплексных соединений в паре могут достаточно сильно изменяться в системах хлоридов различных р. з. э. из-за разницы в летучести простых форм (табл. 1). Для иллюстрации этого положения приводим табл. 7, из которой видно, что в рассматриваемых системах содержание комплексных молекул в паре колеблется в среднем от 9 до 38 мол. %.

Однако содержание молекул комплексного соединения в паре связано не только с летучестью LnCl_3 (или, точнее, с относительной летучестью LnCl_2 и KCl). В значительной степени оно определяется конкуренцией летучести и устойчивости в паре самих комплексных форм.

Чтобы убедиться в этом, достаточно провести анализ следующей термодинамической схемы (2):

$$\begin{aligned} \frac{1}{y} [\text{K}_x \text{Ln}_y \text{Cl}_{3y+x}] &= \frac{x}{y} [\text{KCl}] + [\text{LnCl}_3] \dots \Delta H_1^0 \dots \Delta S_1^0 \\ [\text{KCl}] &= (\text{KCl}) \dots \Delta H_2^0 \dots \Delta S_2^0 \\ [\text{LnCl}_3] &= (\text{LnCl}_3) \dots \Delta H_3^0 \dots \Delta S_3^0 \\ (\text{KLnCl}_4) &= (\text{KCl}) + (\text{LnCl}_3) \dots \Delta H_4^0 \dots \Delta S_4^0 \\ \frac{1}{y} [\text{K}_x \text{Ln}_y \text{Cl}_{3y+x}] &= \frac{x-y}{y} [\text{KCl}] + (\text{KLnCl}_4) \Delta H_5^0 \dots \Delta S_5^0 \quad (2) \end{aligned}$$

Энергетический и энтропийный баланс системы этих независимых равновесий может быть выражен следующими уравнениями:

$$\Delta H_5 + \Delta H_4 = [\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3] \quad \Delta S_5 + \Delta S_4 = [\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3] \quad (3)$$

В схеме (2) пятое уравнение характеризует летучесть комплексного соединения, а четвертое — его устойчивость в паре. Опыт показывает, что ΔH_1 и ΔS_1 обычно малы [2] по сравнению с энтальпиями и энтропиями всех остальных процессов (как характеристика твердофазного превращения комплексной соли) и не являются определяющими в общем энергетическом балансе. Значения ΔH_2 и ΔH_3 (и соотв. им ΔS_2 и ΔS_3) велики, поскольку относятся к процессам сублимации труднолетучих веществ, сопровождающихся увеличением числа газовых молей.

Численные значения $\sum \Delta H_i^0$ (и $\sum \Delta S_i$) в правой части уравнений (3) могут быть сравнительно легко получены экспериментальным путем. Особенностью же этих сумм является то, что они определяют собой значения неизвестных нам левых частей уравнений (3), характеризующих летучесть (ΔH_5^0 и ΔS_5^0) и устойчивость в паре (ΔH_4^0 и ΔS_4^0) комплексных соединений. Хотя указанная схема и не позволяет определить интересующие нас величины ΔH_4 и ΔH_5 , она тем не менее дает возможность сделать заключение о том, что поскольку уменьшение величины ΔH_5^0 при прочих равных условиях должно сопровождаться увеличением ΔH_4^0 , постольку увеличению летучести комплексной формы должно соответствовать увеличение устойчивости ее в паре.

Рассмотрим с этой точки зрения наши данные по летучести в системах $KCl - LnCl_3$. Исходя из приведенной выше схемы (2) и используя термодинамические данные по сублимации KCl [2] и $LnCl_3$ [8], а также данные для определения ΔH_1^0 и ΔS_1^0 [2] мы рассчитали соответствующие характеристики процессов, в результате которых форма $KLnCl_4$ может переходить в пар в гипотетических условиях, когда все вещества, находящиеся в конденсированном состоянии, образуют самостоятельные кристаллические фазы. Результаты такого расчета приведены в табл. 8.

Таблица 8

| Р. з. э. | $KLnCl_4 = (KLnCl_4)$ | | $[K_3LnCl_6] = 2[KCl] \cdot (KLnCl_4)$ | | Р. з. э. | $KLnCl_4 = (KLnCl_4)$ | | $[K_3LnCl_6] = 2[KCl] \cdot (KLnCl_4)$ | |
|----------|-------------------------------|-----------------------------|--|-----------------------------|----------|-------------------------------|-----------------------------|--|-----------------------------|
| | ΔH^0_T , ккал/моль | ΔS^0_T , эн. ед. | ΔH^0_T , ккал/моль | ΔS^0_T , эн. ед. | | ΔH^0_T , ккал/моль | ΔS^0_T , эн. ед. | ΔH^0_T , ккал/моль | ΔS^0_T , эн. ед. |
| La | 63,6 | 42,4 | 65,4* | 43,6* | Pr | 64,0 | 41,7 | 67,7 | 42,5 |
| Ce | 62,6 | 41,4 | 65,7 | 41,9 | Nd | 63,2 | 40,1 | 67,0 | 41,9 |

* Для формы $[K_2LaCl_5]$.

Если все характеристики этой таблицы перевести на язык температур, при которых (в указанных выше гипотетических условиях) давление $KLnCl_4$ достигло бы 1 атм, то получается ряд приведенных в табл. 9 чисел, которые интересны в следующих отношениях.

Во-первых, отчетливо видна близость значений температур для всех рассматриваемых р. з. э., а небольшие различия, не превышающие 100° , лежат в пределах неточности величин, используемых для расчета.

Во-вторых, летучесть комплексных форм, если исключить влияние растворения их в продуктах своей диссоциации, оказывается не только выше летучести соответствующих $LnCl_3$, но и весьма близкой по летучести к KCl , как это видно из сравнения температур, приведенных в табл. 9, с соответствующими характеристиками сублимации простых форм (табл. 10).

Таблица 9

| Процесс | Температура ($^\circ C$), при которой $P_{KLnCl_4} = 1 \text{ атм}$ | | | | |
|------------------------------------|---|------|------|------|---------|
| | La | Ce | Pr | Nd | Er [10] |
| $[KLnCl_4] = (KLnCl_4)$ | 1230 | 1240 | 1260 | 1310 | 1280 |
| $[K_3LnCl_6] = 2[KCl] + (KLnCl_4)$ | 1230* | 1300 | 1320 | 1330 | 1350 |

* Для формы $[K_2LaCl_5]$.

Таблица 10

| Температура ($^\circ C$), при которой давление сублимации равно 1 атм | | | | | |
|---|----------|----------|----------|------------|----------|
| KCl | $LaCl_3$ | $CeCl_3$ | $PrCl_3$ | $NdCl_3$ * | $ErCl_3$ |
| 1280 | 1510 | 1430 | 1440 | 1390 | 1360 |

По-видимому, это обстоятельство не является случайным в отношении соединений ацидокомплексного типа, поскольку многие свойства таких соединений, в том числе и летучесть, зависят от степени ионности связи щелочной металл — комплексный анион.

Это, возможно, и определяет близость свойств комплексных соединений и соответствующих им галогенидов щелочных металлов.

Из сказанного следует, что если галогенид-комплексобразователь будет обладать значительно большей летучестью сравнительно с галогенидом щелочного металла (например, $TiCl_4$ и KCl), то это приведет к уменьшению суммы $\Delta H_4^0 + \Delta H_5^0$ (см. схему (4)).

$$\begin{array}{l}
[\text{K}_2\text{TiCl}_6] = 2[\text{KCl}] + [\text{TiCl}_4] \dots\dots\dots \Delta H_1 \dots\dots \Delta S_2 \\
2 [\text{KCl}] = 2(\text{KCl}) \dots\dots\dots \Delta H_2 \dots\dots \Delta S_2 \\
[\text{TiCl}_4] = (\text{TiCl}_4) \cdot \dots\dots\dots \Delta H_3 \dots\dots \Delta S_3 \\
(\text{K}_2\text{TiCl}_6) = 2(\text{KCl}) + (\text{TiCl}_4) \dots\dots\dots \Delta H_4 \dots\dots \Delta S_4 \\
\hline
[\text{K}_2\text{TiCl}_6] = (\text{K}_2\text{TiCl}_6) \dots\dots\dots \Delta H_5 \dots\dots \Delta S_5
\end{array} \quad (4)$$

И если по рассмотренной выше причине свойства комплексного соединения окажутся близкими к свойствам KCl, то, согласно схеме (3), ΔH_4 будет малой величиной, что характеризует комплексное соединение в паре как неустойчивое. В этом случае единственно легко осуществимым будет процесс:



для которого $\Delta H_T^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_3^0 = 26,4 \text{ ккал/моль}$, как сумма двух малых величин, и $\Delta S^0 = \Delta S_1^0 + \Delta S_3^0 = 33,3 \text{ эн. ед.}$, как сумма малой (ΔS_1^0) и большой (ΔS_3^0) величин.

Интересным также является случай аммонийных галогенокомплексов, относительно которых известно, что они, обладая малой устойчивостью в паре, стабилизируются высокой летучестью. Например, соединение NH_4AlCl_4 кипит (по нашему мнению, с частичным разложением) при 402°C [11], а образующие его AlCl_3 и NH_4Cl имеют давление пара, равное 1 атм при 180,2 и $337,8^\circ$ соответственно, причем NH_4Cl , как известно, не испаряется, а диссоциирует. Если бы он не разлагался, то летучесть его была бы близкой к KCl, то есть он обладал бы $T_{\text{кип}}$ порядка 1400°C .

С точки зрения приведенных выше схем, это случай, близкий к рассматриваемому в системе KCl — TiCl_4 , но особенности NH_4Cl (например, легко идущая диссоциация вместо сублимации и др.) сообщают образующемуся комплексному соединению свойство повышенной летучести.

Эта особенность аммонийных галогенокомплексов по сравнению с соответствующими соединениями щелочных металлов, проявляется настолько отчетливо, что в ряде случаев легко переходят в пар даже соединения с координационным числом центрального атома, равным шести.

Например, известно [13], что гексахлоростаннаты щелочных металлов при нагревании разлагаются, не переходя в пар, тогда как $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ сублимирует при 412°C ($\Delta H_{\text{субл}}^0 = 29,3 \text{ ккал/моль}$, $\Delta S_{\text{субл}}^0 = 42,8 \text{ эн. ед.}$). В силу пониженной устойчивости в паре аммонийных галогенокомплексов обязательным условием их летучести следует считать высокую летучесть второго партнера (в приведенных примерах — AlCl_3 и SnCl_4).

В заключение следует отметить, что приведенные выше рассуждения, основанные на термодинамических схемах, не позволяют вскрыть всех (и даже многих) причин, определяющих летучесть и устойчивость в паре ацидокомплексных соединений. Однако они позволяют, как нам кажется, лучше понять взаимосвязь превращений в рассматриваемых системах.

Литература

1. O. Glemser, Angew. Chem., 73, 785 (1961).
2. А. К. Баев. Термодинамическое исследование двойных соединений в системах хлористый калий — хлориды р.з., Диссертация, Л., 1962.
3. Г. И. Новиков, А. К. Баев. Ж. неорган. химии, 7, 1349 (1962).
4. Г. И. Новиков, А. К. Баев. Ж. общ. химии, 32, 315 (1962).
5. Г. И. Новиков, А. К. Баев. Ж. неорган. химии, 7, 1353 (1962).
6. Г. И. Новиков, А. К. Баев. Вестн. Ленинградск. ун-та, № 16, 89 (1962).
7. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков. Ж. неорган. химии, 8, 1526 (1963).
8. S. Shimazaki, K. Niwa, Z. anorg. Chem., 21, 314 (1962).
9. Н. Л. Ярым-Агаев и др. Ж. физ. химии, 36, 1173 (1962).
10. Г. И. Новиков, Ф. Г. Гаврюченков. Ж. неорган. химии (в печати).
11. И. С. Морозов, Д. Я. Топтыгин. Ж. неорган. химии, 3, 1637 (1958).
12. L. Brewer, E. Brackett. Chem. Revs., 61, 425 (1961).
13. Ли Чи-фа. Автореферат диссертации М., ИОНХ, 1963.

Поступила в редакцию
16 мая 1963 г.